

Title	固体触媒を用いたバイオマス関連物質の酸化的変換反応
Author(s)	海老谷, 幸喜; 西村, 俊; 高垣, 敦
Citation	触媒, 55(5): 283-286
Issue Date	2013
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/11601
Rights	Copyright (C) 2013 触媒学会. 海老谷幸喜, 西村俊, 高垣敦, 触媒, 55(5), 2013, 283-286. 本著作物は触媒学会の許可のもとに掲載するものです。This material is posted here with permission of the Catalysis Society of Japan.
Description	

特 集

バイオマス化成品製造のための固体触媒の開発

固体触媒を用いたバイオマス関連物質の酸化的変換反応

海老谷 幸喜*¹, 西村 俊*¹, 高垣 敦*²

本稿では、バイオマス由来資源であるフラン類、グリセリン、カルボン酸、糖類、グルコサミン類の固体触媒を用いた酸化反応プロセスに関して最新の動向を中心に、過酸化水素や分子状酸素を酸化剤とする各種高付加価値化合物への変換技術について述べる。

1. 緒 言

非可食性バイオマス関連物質の化成品や燃料原料への変換反応技術の開発は、エネルギー・環境・食糧問題の観点から急務である¹⁻⁷⁾。最近では、反応後に中和処理を必要とする塩酸、硫酸、水酸化ナトリウム、量論酸化試剤などを用いる従来法から、固体触媒を利用するクリーンなプロセスの開発が求められている。本稿では、フラン類、グリセリン、カルボン酸、糖類、グルコサミン類に代表されるバイオマス由来物質の固体触媒による酸化的変換技術について、特に環境に優しい過酸化水素や分子状酸素を酸化剤に用いる報告例を紹介する。

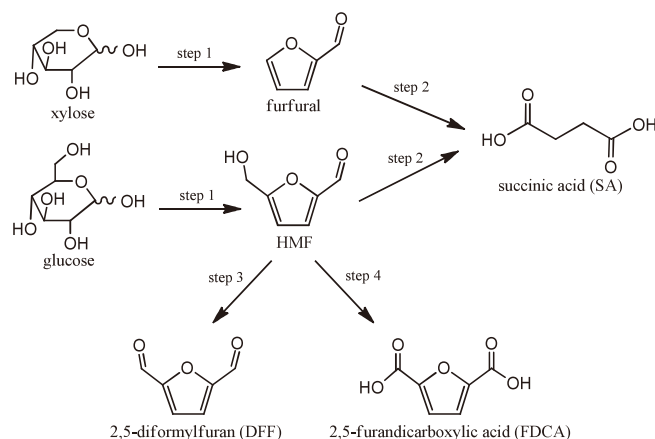
2. フラン類の酸化反応

フラン類 (furfural, 5-hydroxymethylfurfural: HMF) は、単糖類である xylose や glucose の脱水反応を經由して得られる (Scheme 1, step 1)⁷⁻¹¹⁾。フラン類の酸化によって得られるカルボニル化合物群は、ポリマーや燃料の原料、化成品の出発物質として重要である^{1, 12-15)}。Succinic acid (SA) 合成では、フラン骨格の炭素-酸素結合の開裂が必要である (Scheme 1, step 2)。また、フラン類の官能基の選択酸化反応により、2, 5-diformylfuran (DFF) や 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA) が得られる (Scheme 1, steps 3 and 4)。

2.1 SA 合成

SA は、石油由来の 2-butene から得られる maleic anhydride を經由して合成されている¹⁾。また、バクテリア法にて、糖類から SA を合成できる¹⁶⁾。近年では、V₂O₅ と NaClO₃ を用い furfural を fumaric acid (FA) へと酸化した後、単離した FA を Pd/C 触媒と高圧水素を用いて SA に変換する 2 段階合成が報告されている¹⁷⁾。我々は、30% 過酸化水素存在下、反応温度 348~363 K にて、水溶液中で Amberlyst-15¹⁸⁾ を固体酸触媒に用い、furfural や HMF の酸

化的開裂により SA が合成できる事を見出した (Scheme 1, step 2)¹⁹⁻²¹⁾。Furfural 酸化反応の場合、SA 収率は 75%、過酸化水素利用効率は 85% に達した (反応時間: 24 h)。20 mmol にスケールアップした反応においても、SA は収率 68% で得られ、容易に単離可能であった。Amberlyst-15 よりも酸強度が高い Nafion では高収率で SA は得られなかった。また、Amberlyst-15 の触媒活性は、*p*-トルエンスルホン酸と同等であった。これらの事は、Amberlyst-15 の適度な酸強度に加え、Amberlyst-15 に含まれる芳香環と furfural の特異的な相互作用の重要性を示唆している²⁰⁾。また、本 SA 合成プロセスは、過酸化水素による Baeyer-Villiger 反応を經由していると考えられる。



Scheme 1 Synthesis of carbonyl compounds from furans.

2.2 DFF, FDCA 合成

HMF は、分子内にホルミル基と水酸基を併せ持っており、水酸基のみを酸化すると DFF が得られる。Pang らは、均一系 Cu(NO₃)₂/VOSO₄ 触媒を用い、HMF から DFF への酸化反応を報告している²²⁾。

塩基性層状粘土鉱物であるハイドロタルサイト表面に固定化された Ru 種 (Ru/HT) は、酸素分子を用いたアルコール類の酸化反応に優れた触媒活性を示す事が報告されている²³⁻²⁵⁾。我々は、Ru/HT が、常圧酸素を酸化剤に用い、

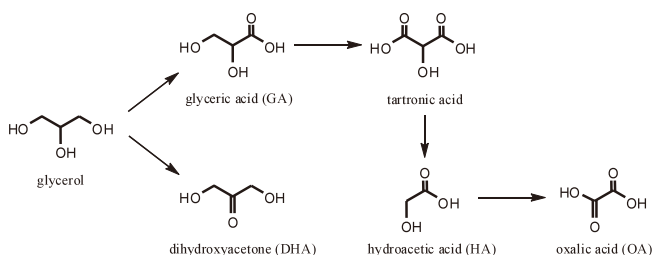
*¹北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科, *²東京大学大学院工学系研究科

HMFの水酸基のみを選択的に酸化でき、高い収率と選択性でDFFが得られる事を見出した (Scheme 1, step 3)²⁶⁾. Ru/HT触媒には、ホルミル基をカルボキシル基へと酸化する能力がないため²⁴⁾, 高い選択性でDFFを与えている. また、HTとAmberlyst-15触媒を組み合わせることで、glucoseから異性化、脱水、酸化を経たワンポットプロセスでDFFを得る事もできる.

FDCAはテレフタル酸の代替物質として注目されている. TiO₂あるいはCeO₂担持Auナノ粒子は、HMFからFDCAへの酸化反応に触媒活性を示す事が報告されている^{27, 28)}. しかしながら、これらの場合には、1~20等量のNaOHや、1~2 MPaの高圧酸素が必要である. 我々は、Au/HTが常圧酸素雰囲気下、水溶媒中で、塩基を添加せずにHMFをFDCAへ選択的に酸化できる事を見出した (Scheme 1, step 4)²⁹⁾. XAFSおよびTEM測定から、ナノサイズのAu⁰(平均粒子径3.2 nm)が活性点であり、反応前後での変化は認められなかった. 反応の経時変化より、HMFのホルミル基がカルボキシル基に酸化された反応中間体が検出されたが、DFFは検出できなかった. この事は、HMFのホルミル基が水酸基よりも優先的に酸化され、次いで水酸基が酸化される反応経路を示唆している. また、塩基の添加が不必要であった事から、HT表面塩基点がプロトンを引き抜き、Au⁰サイト上でのHMF酸化反応を促進していると考えられる.

3. Glycerolの酸化的変換反応

Glycerolは、バイオディーゼル製造反応(トランスエステル化反応)の副生成物であり、その化成品原料への転換が望まれている^{30~32)}. 担持金属触媒を用いた選択酸化反応が数多く報告されているが³³⁾, 高圧酸素やNaOHの添加が必要である. Glycerolは、飽和多価アルコールの一種であり、分子内に2つの1級水酸基と1つの2級水酸基を持つ特徴がある (Scheme 2). MgO担持AuPdバイメタルナノ粒子触媒では、1つの1級水酸基が酸化されたglyceric acid (GA)が選択的に得られる (glycerol/metal = 1000 [mol/mol], 酸素圧0.3 MPa, 333 K, 4 h, 転化率43%, GA選択率72%)³⁴⁾. 一方、活性炭担持PdAgバイメタルナノ粒子触媒は、2級水酸基が酸化されたdihydroxyacetone (DHA)を選択的に与える (glycerol/metal = 120 [mol/mol], 酸素圧0.3 MPa, 353 K, 24 h, 転化率52%, DHA選択率85%)³⁵⁾.



Scheme 2 Possible reaction pathways of glycerol oxidation.

我々は、塩基を添加せず、水溶媒中で常圧酸素を酸化剤に用いる glycerolの選択酸化反応に向けた担持金属ナノ粒子触媒を開発している^{36~38)}. HT表面に固定化したPtナノ粒子触媒は、反応温度363 Kにおいて、glycerolをGAへ選択的に酸化できる事を見出した (glycerol/Pt = 2500 [mol/mol], 24 h, 転化率55%, GA選択率75%)³⁶⁾. この時、HT中のMg/Alモル比は、5~6が望ましい. Pt平均粒子径は、2.5 nmで、Pt⁰の割合が多いほど活性が高かった. したがって、HTの表面塩基点とPtナノ粒子中のPt⁰サイトが協奏的に glycerol酸化反応に機能していると考えられる.

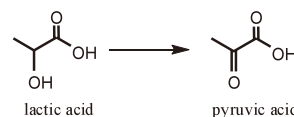
担持金属触媒の電子状態は、粒子径、形状、安定化配位子、異種金属の組み合わせ等により制御できる事が知られている^{34, 35, 39~44)}. 多数のグルコースがグリコシド結合によって重合した天然の多糖類である starchを還元剤および安定化配位子として用いて合成したPtナノ粒子をHT表面に固定化した触媒は、glycerolをGAへ選択的に酸化できる (glycerol/Pt = 1000 [mol/mol], 333 K, 6 h, 転化率57%, GA選択率70%)³⁷⁾. 本触媒は容易に反応液から回収でき、再使用が可能であった. この触媒では、starch配位子からPtナノ粒子(平均粒子径1.9 nm)表面への電子供与や starch配位子による基質の拡散制御の効果が考えられる. さらに、starch配位子安定化Ptナノ粒子に、Auを組み合わせると、室温での glycerol酸化も可能となる事も見出している⁴⁵⁾.

一方、Au/HT触媒を用いると、炭素-炭素結合が切断した hydroacetic acid (HA)や oxalic acid (OA)が生成した (glycerol/Au = 22 [mol/mol], 333 K, 6 h, 転化率78%, GA選択率0%, HA選択率53%, OA選択率15%) (Scheme 2)³⁸⁾. この時、HT表面に固定化されたAu³⁺イオン種は、空气中373 K以上で焼成すると、触媒活性を示すAu⁰ナノ粒子(平均粒子径3.5 nm)へと還元されることが観察された.

4. カルボン酸の酸化反応

4.1 Lactic acidの酸化

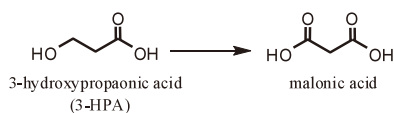
Lactic acidは、糖類の発酵によって生産されている¹⁾. Lactic acidの酸化で得られる pyruvic acid (Scheme 3)は、薬剤や農業化学品の前駆体として重要である. Lactic acidの酸化反応では、一般に炭素-炭素結合が切断され、アセトアルデヒドやCO₂となる場合が多い. Aiらは、りん酸鉄触媒を用い500 K, 酸素雰囲気下で、lactic acidを pyruvic acidに酸化できる事を報告している (転化率60%, 選択率62%)⁴⁶⁾. P/Fe原子比は1.2で、反応中に生成するりん酸相が活性を示す. また、NiとNbの複合酸化物触媒も、本酸化反応に活性を持つ事が報告されている (523 K, 転化率30%, 選択率50%)⁴⁷⁾.



Scheme 3 Oxidation of lactic acid to pyruvic acid.

4.2 3-Hydroxypropionic acid(3-HPA)の酸化

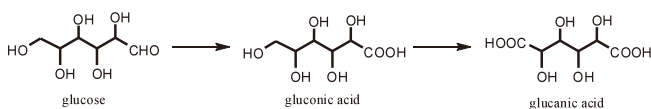
3-HPAはglucoseの発酵で得られる。酸素を付加したmalonic acidは、ビタミンB1やB6合成の中間体などとして重要な化合物である。活性炭やアルミナに担持したPtやPdが酸素雰囲気下で高い活性を示す事が知られている(収率94%)⁴⁸⁾(Scheme 4)。



Scheme 4 Oxidation of 3-HPA to malonic acid.

5. Glucoseの酸化反応

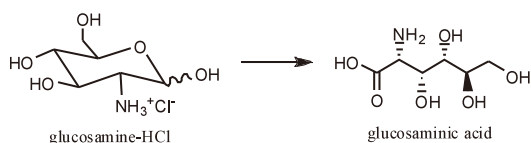
単糖であるglucoseの酸化では、C₁アノマー炭素位が酸化されたgluconic acid, さらにC₆位の一級水酸基が酸化されたglucanic acidが得られる(Scheme 5)^{1, 49, 50)}。活性炭担持Pd-Bi触媒は、313 Kでglucoseを高収率でgluconic acidへ酸化でき、再使用も可能である⁵¹⁾。1~2 nmのPd粒子上のBi種は、酸素による被毒を防ぐ役割を果たしている。また、活性炭や金属酸化物に担持したAuナノ粒子触媒も塩基性条件でglucoseをgluconic acidへ酸化できる^{52, 53)}。Gluconic acidの一級水酸基を更に酸化することでglucaric acidが得られる。アルミナ担持Pt触媒が、本酸化反応に有効である⁵⁴⁾。



Scheme 5 Oxidation of glucose.

6. グルコサミン類の酸化

海洋系バイオマスであるキチン-キトサンを、塩酸で加水分解して得られるグルコサミン塩酸塩(glucosamine-HCl)から合成されるglucosaminic acidは種々のアミノ酸の不斉合成等に使用される(Scheme 6)⁵⁵⁾。活性炭担持Pt-Bi触媒は、NaOH存在下、303 Kで分子状酸素を酸化剤として活性を示す事が報告されている⁵⁶⁾。MgOやHT表面に固定化した3 nm程度の平均粒子径を持つAu粒子は、反応温度313 Kにて、水溶媒中で1気圧の酸素を用い、glucosamine-HClを効率的にglucosaminic acidへと酸化できる^{57, 58)}。また、グルコサミンの類似化合物も対応するα-アミノ酸類へと変換できる。



Scheme 6 Oxidation of glucosamine-HCl to glucosaminic acid.

7. おわりに

本稿では、過酸化水素や分子状酸素を酸化剤に用いてフラン類、グリセリン、カルボン酸、糖類、グルコサミン類を、有用な化合物へと酸化する不均一系触媒について、最新の研究動向を中心に述べた。バイオマス関連物質の酸化的変換反応をさらに効率的にするためには、これまでの選択酸化反応と同様に、酸塩基性、金属粒子の大きさ・価数・電子状態等の精密触媒制御が必要である。

文 献

- 1) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.*, **107**, 2411 (2007)
- 2) J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7164 (2007)
- 3) A. Fukuoka, P. L. Dhepe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5161 (2006)
- 4) Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Surv. Asia*, **15**, 111 (2011)
- 5) K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4224 (2011)
- 6) P. Bui, J. A. Cecilia, S. T. Oyama, A. Takagaki, A. Infantes-Molina, H. Zhao, D. Li, E. Rodriguez-Castellon, A. J. Lopez, *J. Catal.*, **294**, 184 (2012)
- 7) A. Takagaki, S. Nishimura, K. Ebitani, *Catal. Surv. Asia*, **16**, 164 (2012)
- 8) A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Commun.*, 6276 (2009)
- 9) 海老谷幸喜, 高垣 敦, 特開2012-121811
- 10) J. Tuteja, S. Nishimura, K. Ebitani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 275 (2012)
- 11) 海老谷幸喜, 西村 俊, 特願2012-249486
- 12) M. Mascal, E. B. Nikitin, *ChemSusChem*, **3**, 1349 (2010)
- 13) C. Delhomme, D. Weuster-Bots, F. E. Kuhn, *Green Chem.*, **11**, 13 (2009)
- 14) A. S. Amarasekara, D. Green, L. D. Williams, *Eur. Polym. J.*, **45**, 595 (2009)
- 15) O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *J. Catal.*, **109**, 265 (2009)
- 16) C. Anderson, D. Hodge, K. A. Berglund, U. Rova, *Biotechnol. Prog.*, **23**, 381 (2007)
- 17) Y. Tachibana, T. Masuda, M. Funabashi, M. Kunioka, *Biomacromolecules*, **11**, 2760 (2010)
- 18) D. Fărcașiu, A. Ghenciu, G. Marino, K. D. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11826 (1997)
- 19) H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Lett.*, **41**, 409 (2012)
- 20) H. Choudhary, S. Nishimura, K. Ebitani, *Appl. Catal. A: Gen.*, **458**, 55 (2013)
- 21) 海老谷幸喜, 西村 俊, Choudhary, Hemant, 特願2012-221241
- 22) J. Ma, Z. Du, J. Xu, Q. Chu, Y. Pang, *ChemSusChem*, **4**, 51 (2011)
- 23) K. Motokura, D. Nishimura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5662 (2004)
- 24) K. Ebitani, K. Motokura, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 3423 (2005)
- 25) S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.*, **15**, 2026 (2013)
- 26) A. Takagaki, M. Takahashi, S. Nishimura, K. Ebitani, *ACS Catal.*, **1**, 1562 (2011)
- 27) Y. Gorbanev, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, A. Riisager, *ChemSusChem*, **2**, 672 (2009)

- 28) O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem*, **2**, 1138 (2009)
- 29) N. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.*, **13**, 824 (2011)
- 30) A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chem.*, **10**, 13 (2008)
- 31) C. H. Zhou, J. N. Beltramini, Y. X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 527 (2008)
- 32) S. Sato, D. Sakai, F. Sato, Y. Yamada, *Chem. Lett.*, **41**, 965 (2012)
- 33) 例えば, A. Villa, A. Gaiassi, L. Rossetti, C. L. Bianchi, K. van Benthem, G. M. Veith, L. Prati, *J. Catal.*, **275**, 108 (2010)
- 34) G. L. Brett, Q. He, C. Hammond, P. J. Miedzak, N. Dimitratos, M. Sankar, A. A. Herzing, M. Conte, J. A. Lopez-Sanchez, C. J. Kiely, D. W. Knight, S. H. Taylor, G. J. Hutchings, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 10136 (2011)
- 35) S. Hirasawa, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 1150 (2012)
- 36) A. Tsuji, K. T. V. Rao, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *ChemSusChem*, **4**, 542 (2011)
- 37) D. Tongsakul, S. Nishimura, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, K. Ebitani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 16182 (2012)
- 38) A. Takagaki, A. Tsuji, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Lett.*, **40**, 150 (2011)
- 39) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7086 (2009)
- 40) A. Villa, N. Janjic, P. Spontoni, D. Wang, D. S. Su, L. Prati, *Appl. Catal. A. Gen.*, **364**, 221 (2009)
- 41) H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, N. Toshima, *Nat. Mater.*, **11**, 49 (2012)
- 42) S. Nishimura, Y. Yakita, M. Katayama, K. Higashimine, K. Ebitani, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 351 (2013)
- 43) 西村 俊, 海老谷幸喜, 焼田悠介, 特願2013-037206
- 44) L. L. Chng, N. Erathodiyil, J. Y. Ying, *Acc. Chem. Res.*, DOI: 10.1021/ac300197s
- 45) D. Tongsakul, S. Nishimura, K. Ebitani, *93th Ann. Meeting of Chem. Soc. Jpn.*, 2A8-32, Shiga (2013)
- 46) M. Ai, K. Ohdan, *Appl. Catal.*, **165**, 461 (1997)
- 47) S. Lomate, T. Bonnotte, S. Paul, F. Dumeignil, B. Katryniok, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **377**, 123 (2013)
- 48) Mitsubishi Petrochemical Co., JP Patent 57042650 (1980)
- 49) M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today*, **57**, 127 (2000)
- 50) P. Gallezot, *Catal. Today*, **37**, 405 (1997)
- 51) M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *J. Catal.*, **152**, 116 (1995)
- 52) Y. Onal, S. Schimpf, P. Claus, *J. Catal.*, **223**, 122 (2004)
- 53) T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47**, 9265 (2008)
- 54) F. R. Venema, J. A. Peters, H. Van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, **77**, 75 (1992)
- 55) J. Zhang, W. Xia, P. Liu, Q. Cheng, T. Tahirou, W. Gu, B. Li,

- Marine Drugs*, **8**, 1962 (2010)
- 56) W. Gu, W. Xia, *J. Carbohydr. Chem.*, **25**, 297 (2006)
- 57) Y. Ohmi, S. Nishimura, K. Ebitani, *ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201300303
- 58) 海老谷幸喜, 西村 俊, 大見陽太郎, 特願2013-022354

Oxidative Transformations of Biomass-derived Materials Using Solid Catalysts. Kohki EBITANI*¹, Shun NISHIMURA*¹ and Atsushi TAKAGAKI*² (*¹ School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan, *² Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan)

This manuscript reviews recent literatures on oxidative transformation of biomass-derived materials such as furans and glycerol, carboxylic acids, sugars, and glucosamines into valuable compounds by heterogeneous catalysts using molecular oxygen or hydrogen peroxide as an oxidant.

Key-words: Oxidative transformations, Heterogeneous catalysts, Furans, Glycerol, Carboxylic acids, Glucosamines



海老谷幸喜 (えびたに こうき)

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科教授 (正会員)
〔最終学歴〕1992年北海道大学理学研究科博士課程修了。博士(理学)。〔趣味〕短期インド出張。〔連絡先〕〒923-1292 石川県能見市旭台1-1 Fax. 0761-5127-1149 E-mail: ebitani@jaist.ac.jp (勤務先)



西村 俊 (にしむら しゅん)

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科助教 (正会員)
〔最終学歴〕2011年北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科博士課程修了。博士(マテリアルサイエンス)。〔趣味〕農山村文化体験。〔連絡先〕〒923-1292 石川県能見市旭台1-1 Fax. 0761-5127-1149 E-mail: s_nishim@jaist.ac.jp (勤務先)



高垣 敦 (たかがき あつし)

東京大学大学院工学系研究科助教 (正会員)
〔最終学歴〕2006年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了。博士(理学)。〔趣味〕東京散策スタンプラリー。〔連絡先〕〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 Fax. 03-5841-7300 E-mail: atakagak@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp (勤務先)

(©2013 Catalysis Society of Japan)